

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-269343

(43)Date of publication of application : 05.10.1999

(51)Int.Cl.

C08L 61/28

C08J 9/14

C09K 3/00

(21)Application number : 10-092653

(71)Applicant : INOAC CORPORATION:KK

(22)Date of filing : 20.03.1998

(72)Inventor : SAITO TATSUKI
SUZUKI HIDEO

(54) MELAMINE RESIN FOAM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject foam having a small cell diameter, microstructure, excellent water absorptivity, water retainability and the like and useful as an e.g. water-absorbing or water-holding material by characteristically having open cells with a specified range of diameters.

SOLUTION: This compound is obtained by characteristically having open cells with a cell diameter of 50-100 μm . This foam is obtained preferably by such a process that expandable raw materials, which include a condensation prepolymer obtained by reacting monomers comprising melamine and formaldehyde, a foaming agent and a catalyst such as formic acid, are injected into a mold at a pack ratio of preferably 2.5-20, then irradiated with electron beams to generate heat and thereby to be expanded and cured. The above mentioned foaming agent is preferably a hydroxyfluoroether of the formula $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OCmF}$ [(n) is 1 to 4; (m) is 1 to 8] (e.g. a compound of the formula $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_3$) and is preferably included at 1-80 pts.wt. per 100 pts.wt. above mentioned precondensation prepolymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Melamine resin foam characterized by being a continuous foam mold and the diameter of a cel being 50-100 micrometers.

[Claim 2] it be melamine resin foam which the above-mentioned foaming agent be the hydroxy fluoro ether express by the following formula (1) in the melamine resin foam generate from the foaming raw material containing the front condensation product, foaming agent, and catalyst which the monomer containing a melamine and formaldehyde be make to react and be acquire, and be characterize by the above-mentioned foaming agent be 1 - 80 weight section when the condensation product before the above be make into the 100 weight sections.

$C_nH_{2n+1}OC_mF_{2m+1}$ (1)

(However, it is $n=1-4$ and $m=1-8$.)

[Claim 3] Melamine resin foam according to claim 2 which pours the above-mentioned foaming raw material into a die, and is obtained considering the following rate of a pack as 2.5-20.

The rate of a pack = the consistency of the foam at the time of carrying out opening foaming of the foaming raw material of the consistency/tales doses of the melamine resin foam obtained by die forming [claim 4] Melamine resin foam given in claim 1 whose coefficients of water absorption measured by the following approach it is a continuous foam mold and are 40-80g thru/or any 1 term of 3.

The measuring method of a coefficient of water absorption; the increment in weight at the time of a 15mm part being immersed in 23-degree C water for 120 minutes from the one end side of the die-length direction of the piece of a trial of 240(die length) x83(width of face) x8(thickness) mm is measured.

Weight of the piece of a trial before being immersed in the weight-water of the piece of a trial after being immersed in (coefficient-of-water-absorption g) = water [claim 5] The manufacture approach of the melamine resin foam which irradiate an electron ray, and the above-mentioned foaming raw material is made to generate heat, and is characterized by making it foam and harden in the approach of manufacturing melamine resin foam using the foaming raw material containing the front condensation product, foaming agent, and catalyst which the monomer containing a melamine and formaldehyde is made reacting and are acquired after pouring the above-mentioned foaming raw material into a die.

[Claim 6] It is the manufacture approach of melamine resin foam according to claim 5 that the above-mentioned foaming agent is 1 - 80 weight section when the above-mentioned foaming agent is the hydroxy fluoro ether expressed by the formula (1) according to claim 2 and the condensation product before the above is made into the 100 weight sections.

[Claim 7] The manufacture approach of the melamine resin foam according to claim 5 or 6 which sets the rate of a pack according to claim 3 to 2.5-20.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is a continuous foam mold and relates to the melamine resin foam which has the detailed cellular structure especially, and its manufacture approach. Especially in the application which is equipped with a new function called the absorptivity, the permeability, and water retention in which the melamine resin foam of this invention was excellent with this detailed cellular structure, and needs absorptivity or water retention, it is useful.

[0002]

[Description of the Prior Art] Melamine resin can blend a catalyst, an emulsifier, etc. with the melamine which is the main raw material, formaldehyde, or the front condensation product of them, and can be made to generate them easily by mixing. Moreover, after adding a foaming agent further in these raw materials and mixing in them, it can consider as foam by the approach of irradiating an electron ray.

[0003] The manufacture approach of melamine resin foam with a low consistency is indicated by JP,2-50943,B. This foam is obtained by irradiating the ultrahigh frequency of a specific frequency by predetermined power consumption in foaming and a bridge formation process, and that consistency is 0.8-1.6g/l. Furthermore, although air bubbles can be made detailed by using ammonium salt as a catalyst at JP,7-59649,B, becoming foam very weak against coincidence is indicated. The diameter of a cel was about 500 micrometers, and the detailed thing was [150 micrometers of the foam of these former] also usually a limit. However, the application is a heat insulator, sound insulation, an insulating material, etc., and the cellular structure did not need to be examined.

[0004] On the other hand, when using this melamine resin foam in applications, such as water absorption material and water retention material, it is easy to absorb water, and the absorbed water permeates the interior easily and the property of this water being hard to be emitted to the exterior is needed. However, in conventional foam with the large diameter of a cel, even if absorptivity is comparatively good, it has a problem that it is inferior to water retention and the absorbed water is easily emitted to the exterior. Furthermore, since the absorbed water cannot permeate easily, the amount of water which may be absorbed is not enough, either.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention solves the above-mentioned conventional problem, and especially, the diameter of a cel is small, and it is the fine structure and aims at offering melamine resin foam excellent in absorptivity, water retention, etc. Moreover, this invention aims at offering the manufacture approach of the melamine resin foam which has the detailed cellular structure by using a specific foaming agent especially by die forming.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The melamine resin foam of the 1st invention is a continuous foam mold, and is characterized by the diameter of a cel being 50-100 micrometers. moreover, in the melamine resin foam generate from the foaming raw material containing the front

condensation product, foaming agent, and catalyst which the melamine resin foam of the 2nd invention make the monomer containing a melamine and formaldehyde react, and be acquire, the above-mentioned foaming agent be the hydroxy fluoro ether express by the aforementioned formula (1), and when the condensation product before the above be make into the 100 weight sections, it be characterize by the above-mentioned foaming agent be 1 - 80 weight section.

[0007] Furthermore, after the manufacture approach of the melamine resin foam the 5th invention pours the above-mentioned foaming raw material into a die, in the approach of manufacturing melamine-resin foam using the foaming raw material containing the front condensation product, the foaming agent, and the catalyst which the monomer containing a melamine and formaldehyde is made reacting and are acquired, it irradiates an electron ray and is characterized by to foam in the above-mentioned foaming raw material, and to make generate heat and stiffen it.

[0008] The above "melamine resin foam" blends a catalyst, an emulsifier, a foaming agent, etc. with the above "a front condensation product" which is the main raw material, after mixing, with proper means, such as heating or an exposure of an electron ray, it foams to it, is stiffened, and is obtained. It is desirable melamine:formaldehyde =1:1.5-4 and that the "melamine" for making a front condensation product generate and especially the mole ratio with "formaldehyde" set to 1:2-3.5. Moreover, 200-1000, especially the front condensation product of 200-400 have desirable number average molecular weight. In addition, as formaldehyde, the formalin which is the water solution is usually used.

[0009] As the above "a monomer", when this monomer other than a "melamine" and "formaldehyde" is made into the 100 weight sections, 50 weight sections and various kinds of monomers to 20 weight sections can be used especially. As other monomers corresponding to a melamine, an alkylation melamine, a urea, urethane, carboxylic amide, a dicyandiamide, guanidine, sulfuryl amide, a sulfonic-acid amide, fatty amine, a phenol, its derivative, etc. can be used. Moreover, as aldehydes, an acetaldehyde, a TORIMECHI roll acetaldehyde, an acrolein, a benzaldehyde, furfural, a glyoxal, a phthalaldehyde, a terephthal aldehyde, etc. can be used.

[0010] A pentane, trichlorofluoromethane, trichlorofluoroethane, etc. can be used as the above "a foaming agent." Even if especially a pentane is little, foam can be obtained easily. However, as for the so-called chlorofluorocarbon, such as trichlorofluoromethane, the use is regulated from a viewpoint of an environmental problem. Moreover, a pentane has volatilization inflammability, fear of explosion is also a certain dangerous substance, and the handling takes sufficient cautions to it. Furthermore, in the foaming agent of these former, it is difficult for the diameter of a cel of foam to consider as the foam which 150-250 micrometers is a limit and has more detailed structure.

[0011] As this foaming agent, the above "the hydroxy fluoro ether" is used by the 2nd invention. Also in the 5th invention, it is desirable to use this hydroxy fluoro ether like the 6th invention especially. As the hydroxy fluoro ether, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_3$, $2(\text{CF}_3)\text{CFOCH}_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5$, and $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCH}_3$ grade are mentioned. Among these, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_3$ (boiling point; 34 degrees C) and $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCH}_3$ (boiling point; 29 degrees C) with the low boiling point have a small diameter of a cel, and especially when considering as the foam which has the fine structure, they are desirable. Moreover, as the above "a catalyst", a formic acid is usually used. Furthermore, anionic surfactants, such as sulfonic-acid sodium, etc. can be used as an emulsifier.

[0012] When a front condensation product is made into the 100 weight sections, as for the hydroxy fluoro ether, it is desirable like the 2nd and 6th invention "1 - 80 weight section" and to consider as 10 - 70 weight section, and further 20 - 60 weight sections especially. Thus, by using the hydroxy fluoro ether of the amount of specification, it can consider as the small melamine resin foam of the diameter of a cel more easily. The addition of the hydroxy fluoro ether may carry out the usual foaming and a hardening reaction under in 1 weight section. On the other hand, when this addition exceeds 80 weight sections, it becomes difficult for the diameter of a cel to consider as small foam.

[0013] As for the addition of the hydroxy fluoro ether, it can be more desirable to consider as 30 - 50 weight section, it is stabilized, the small foam of the diameter of a cel can be obtained, and

melamine resin foam excellent in absorptivity, permeability, and water retention can be obtained easily. In addition, in conventional foam using the pentane as a foaming agent, when the rate of a pack is 1, the diameter of a cel is about 500 micrometers. On the other hand, even if the rate of a pack is 1, i.e., opening foaming, by using this hydroxy fluoro ether as a foaming agent, that diameter of a cel can make 280-480 micrometers especially the foam of the more detailed structure which is 200-400 micrometers. In addition, the consistency of this foam becomes about three 0.002 - 0.015 g/cm, and turns into a low consistency compared with conventional foam with the about the same diameter of a cel.

[0014] What has only the thermal resistance which consists of the quality of the material which an electron ray may penetrate as the above "a die", and can bear the temperature up accompanying evaporation of water and foaming of a foaming raw material, and hardening can be used. If heat-resistant temperature is 150 degrees C or more, it is usually enough. Moreover, as the quality of the material, the resin which strengthened these by fiber is mentioned to pottery, glass, acrylic resin, polyacetal and a polyamide, and a list. Acrylic resin is desirable when workability, thermal resistance, pressure resistance, etc. are especially taken into consideration.

[0015] Hereafter, the rate of a pack in die forming is explained. The injection rate of the foaming raw material to a die is adjusted based on the consistency of the foam obtained by opening foaming. Without opening foaming making a mold the closed space, the foam and the foaming approach which established the open field and were made to foam freely under atmospheric pressure are said, and this consistency feeds the foaming raw material of the specified quantity into the case with which the upper part was opened wide, irradiates an electron ray, is made into foam, and is computed as the ratio of the weight of this foam, and the volume, i.e., bulk density. And the injection rate of a foaming raw material is adjusted based on this bulk density, and the foam which has a desired consistency is obtained. The rate of a pack is defined as follows.

The rate of a pack = the consistency of the foam at the time of carrying out opening foaming of the foaming raw material of the consistency/tales doses of the foam obtained by die forming

[0016] If it thinks based on the definition of this rate of a pack, when the volume of the foam obtained by opening foaming is in agreement with the volume of a die, the rate of a pack is 1 and the consistency of this foam and the consistency of the foam obtained by die forming become the same. Moreover, if it foams in the foaming raw material with which the volume will become twice if opening foaming is carried out to the volume of the foam whose rate of a pack is 1 and a die is made to pour in and harden it, the foaming will be suppressed with a mold, bulk density will serve as twice as many foam as this, and the rate of a pack will be set to 2.

[0017] As for this rate of a pack, being referred to as "2.5-20" is desirable like the 3rd and 7th invention. By setting the rate of a pack to 2.5-20, the diameter of a cel can obtain easily the melamine resin foam of the 1st invention which has the detailed structure of "50-100 micrometers." Moreover, 5-20, then the foam whose diameter of a cel is about 50-80 micrometers are obtained in the rate of a pack, and 10-20, then the foam whose diameter of a cel is about 50-70 micrometers are obtained in the rate of a pack. Thus, it can consider as the foam which has a desired diameter of a cel by setting up the rate of a pack suitably. If it is very small foam of these diameters of a cel, like the 4th invention, the coefficients of water absorption measured by the aforementioned approach are "40-80g", water can be absorbed easily and the absorbed water can make it the melamine resin foam which is easy to permeate the interior. In addition, the consistency of this foam becomes about three 0.02 - 0.06 g/cm.

[0018] Since the resin which the rate of a pack is foaming and hardening less than by 2.5 is not full in a mold, it is easy to produce under-fill and a percent defective becomes high, it is not desirable. Moreover, the diameter of a cel cannot be large, either, cannot serve as the fine structure, and cannot employ the advantage of die forming efficiently. On the other hand, when the rate of a pack exceeds 20, it is in the inclination for about [that it cannot consider as foam with a low consistency] and internal pressure to become high, and for consumption of a mold to become intense. Furthermore, a foaming raw material may be revealed from the superposition section of a mold, and workability may fall.

[0019] 500-1000kW especially of exposures of an electron ray is adjusted so that the power consumption may be set to 600-800kW to a foaming raw material. It does not foam as too little

[this power consumption], but the hardening object of a low consistency is acquired. Moreover, when power consumption is excessive, it becomes remarkably high, consumption of a mold has even the danger of about [being intense] and explosion, and the pressure at the time of foaming is not desirable.

[0020]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, an example explains this invention in detail.

(1) 50.8g of foaming raw materials of a presentation of the basic combination following was fed into the propeller mixer, and it stirred for 45 seconds by rotational frequency 3000rpm of a propeller under ordinary temperature and ordinary pressure.

Trimethylolmelamine 37 weight sections Water 13 weight sections Sodium dodecylbenzenesulfonate The 7.5 weight sections Formic acid (purity; 88%) Two weight sections CF₃CF₂OCH₃ (the Sumitomo 3M, Inc. make, trade name "HFE7100")

15 weight sections [0021] Then, this raw material was fed into the container made of acrylic resin of 110x270x30mm of content volume, and the lid was fixed by the clamp. The injection rate of a raw material was adjusted so that the rate of a pack might be set to 10. Subsequently, a container is contained to the home microwave oven (Toshiba Make, form "BMO302J1") of output 750W, an electron ray is irradiated for 2 minutes and 20 seconds, it foamed in the raw material and it was stiffened. The time amount from an injection of a raw material to the exposure of an electron ray was 7 minutes. Thus, it has an about 70-micrometer diameter of a cel, and the consistency obtained the melamine resin foam of 0.03 g/cm³. This foam was very excellent in the engine performance by which water and ink (the Shachihata, Inc. make, a trade name "stamp ink", an aquosity color system, black S-1) are absorbed, and these permeate the interior of foam.

[0022] The diameter of a cel was measured according to the JEOL Co., Ltd. make and form "JSM-6100." The above-mentioned foam was cut and divided into two in the thickness direction, the lower cross section was observed by one 100 times the scale factor of this, the image of ten visual fields was outputted, and the average of the diameter of a cel was calculated. Moreover, a consistency is JIS. K It measured by 7222.

[0023] (2) Using the foaming raw material of the examination above of the rate of a pack, the rate of a pack was changed in 1.5-25, as shown in Table 1, and melamine resin foam was obtained like the case of (1). The diameter of a cel and consistency of these foam were measured by the same approach as the case of the above (1). Furthermore, the appearance of the generated foam etc. was observed by viewing. A result is written together to Table 1.

[0024]

[Table 1]

表 1

	実 験 例					
	1	2	3	4	5	6
パック率	1.5	2.5	5	10	20	25
セル径 (μm)	200	100	80	70	50	—
密度 (g/cm ³)	0.015	0.02	0.02	0.03	0.05	—
外観等	欠肉	良好	良好	良好	良好	原料漏れ

[0025] According to the result of Table 1, by the foam of the examples 2-5 of an experiment corresponding to the 3rd and 7th invention of 2.5-20 in the rate of a pack, the melamine resin foam corresponding to the 1st invention whose diameter of a cel is 50-100 micrometers is obtained. Moreover, it turns out that the diameter of a cel becomes smaller as the rate of a pack becomes large. It was what under-fill is seen by the foam from which the diameter of a cel became large with 200 micrometers, and was obtained on the other hand in the example 1 of an experiment whose rate of a pack is under the minimum of 1.5 and the 3rd and 7th invention, and is a little inferior to an appearance. Moreover, since the raw material was revealed from the die, generation of foam was stopped by the example 7 of an experiment in which the rate of a pack exceeds the upper limit of 25 and the 3rd invention.

[0026] (3) The rate of a pack was changed in 1.1-22, and melamine resin foam was made to generate using the foaming raw material of the evaluation above of absorptivity and permeability. The consistency of the obtained foam was measured by the same approach as the case of the above (1). Furthermore, it measured by the approach given [a coefficient of water absorption] in the 4th invention. Correlation with these consistencies and a coefficient of water absorption is shown in drawing 1.

[0027] According to drawing 1, absorptivity and permeability improve as a consistency becomes high, and it turns out that the coefficient of water absorption has increased. That is, it turns out that the foam in which a consistency has the outstanding absorptivity and outstanding permeability especially corresponding to the 4th invention by the manufacture approach of the melamine resin foam the 7th invention in the range of 0.02 - 0.06 g/cm³ by the coefficient of water absorption of foam being about 40-80g is obtained. In addition, the coefficient of water absorption was measured by the same approach about melamine resin slab foam (the BASF A.G. make, a trade name "BASOTEKUTO", the diameter of a cel; 300 micrometers, consistency; 0.05g/cm³) for the comparison. Consequently, a coefficient of water absorption is 30g, and water is absorbed and it turns out that it is a thing inferior to the engine performance which this permeates. Moreover, the height in which water permeates the piece of a trial was also high in the foam of this invention, and low in the foam for a comparison.

[0028] In addition, in this invention, it is not restricted to the above-mentioned concrete example, but can consider as the example variously changed within the limits of this invention according to the purpose and the application. For example, the above-mentioned raw material presentation can make [water / the catalyst of 10 - 55 weight section, a formic acid, etc.] the hydroxy fluoro ether of 8 - 30 weight section and CF₃CF₂OCH₃ grade 1 - 60 weight section for emulsifiers, such as 0.2 - 15 weight section and sodium dodecylbenzenesulfonate, when trimethylolmelamine is made into the 100 weight sections. If the raw material of such a presentation is used, the melamine resin foam which has the similarly excellent absorptivity ability etc. can be obtained. Moreover, time amount from impregnation of a raw material to the exposure of an electron ray can be made into about 5 - 10 minutes, and there are sufficient allowances in the actuation after raw material impregnation, and a process.

[0029]

[Effect of the Invention] According to the 1st invention, melamine resin foam excellent in the engine performance which the diameter of a cel is small, and it is easy to absorb water, and this water permeates the interior easily, and holds this absorbed water can be obtained. Furthermore, it can consider as melamine resin foam with the more small diameter of a cel by making foam generate with the specific rate of a pack like the 3rd invention especially by using a specific foaming agent like the 2nd invention. Moreover, this melamine resin foam has the outstanding absorptivity and the outstanding permeability like the 4th invention.

[0030] Furthermore, like the 5th invention, like the 6th invention, the diameter of a cel is small and can manufacture melamine resin foam excellent in absorptivity, permeability, etc. more easily especially using a die by using a specific foaming agent and considering as the specific rate of a pack like the 7th invention.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a graph showing correlation with the consistency of melamine resin foam, and a coefficient of water absorption.

[Translation done.]

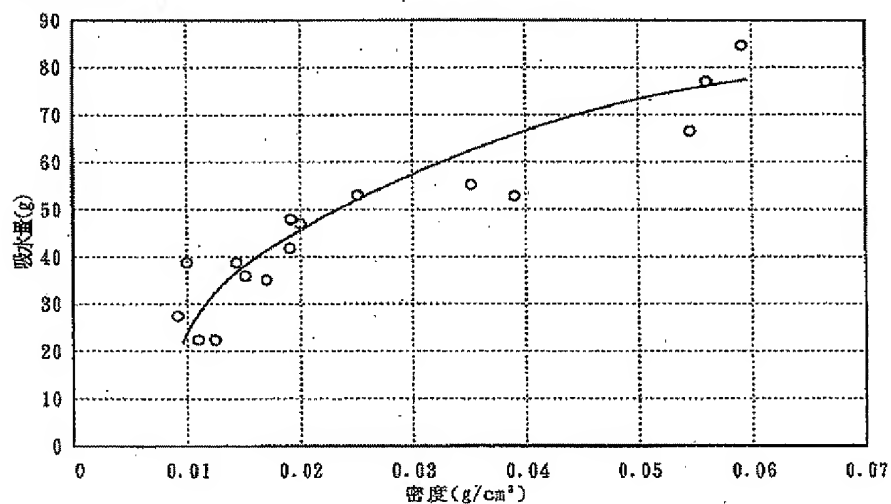
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-269343

(43)公開日 平成11年(1999)10月5日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 61/28

C 0 8 L 61/28

C 0 8 J 9/14

C F A

C 0 8 J 9/14

C F A

C 0 9 K 3/00

1 1 1

C 0 9 K 3/00

1 1 1 B

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平10-92653

(22)出願日

平成10年(1998)3月20日

(71)出願人 000119232

株式会社イノアックコーポレーション

愛知県名古屋市中村区名駅南2丁目13番4号

(72)発明者 斉藤 龍樹

神奈川県秦野市堀山下380番地5号 株式会社イノアック技術研究所内

(72)発明者 鈴木 英郎

神奈川県秦野市堀山下380番地5号 株式会社イノアック技術研究所内

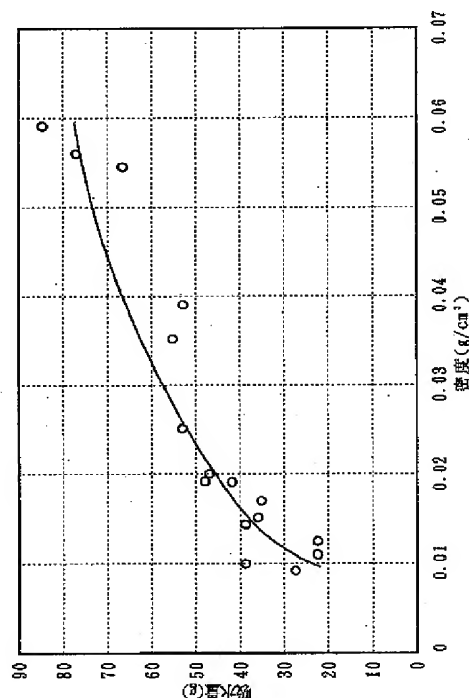
(74)代理人 弁理士 小島 清路

(54)【発明の名称】 メラミン樹脂発泡体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 特に、微細なセル構造を有するメラミン樹脂発泡体、及び型成形であって、特定の発泡剤を使用するメラミン樹脂発泡体の製造方法を提供する。

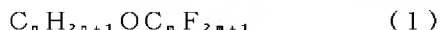
【解決手段】 トリメチロールメラミン等の前縮合体を100重量部とした場合に、これに10～55重量部の水、0.2～15重量部のギ酸等の触媒、8～30重量部のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の乳化剤、及び1～60重量部の $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 等のヒドロキシフルオロエーテルからなる発泡剤を配合して混合し、その後、この原料を適宜の成形型に注入し、電子線を照射して発泡、硬化させ、メラミン樹脂発泡体を生成させる。特に、上記の特定の発泡剤を使用し、特定のバック率のもと、原料を成形型に注入し、発泡、硬化させることにより、セル径が50～100 μm の非常に微細な構造のメラミン樹脂発泡体とすることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 連泡型であって、セル径が50～100 μm であることを特徴とするメラミン樹脂発泡体。

【請求項2】 メラミンとホルムアルデヒドとを含む単量体を反応させて得られる前縮合体、発泡剤及び触媒を含有する発泡原料より生成するメラミン樹脂発泡体において、上記発泡剤は下記の式(1)によって表されるヒドロキシフルオロエーテルであり、上記前縮合体を100重量部とした場合に、上記発泡剤は1～80重量部であることを特徴とするメラミン樹脂発泡体。



(但し、 $n=1\sim4$ 、 $m=1\sim8$ である。)

【請求項3】 上記発泡原料を成型型に注入し、下記のバック率を2.5～20として得られる請求項2記載のメラミン樹脂発泡体。

バック率＝型成形によって得られるメラミン樹脂発泡体の密度／同量の発泡原料をオープン発泡させた場合の発泡体の密度

【請求項4】 連泡型であって、下記の方法によって測定した吸水量が40～80gである請求項1乃至3のうちのいずれか1項に記載のメラミン樹脂発泡体。

吸水量の測定方法；240（長さ）×83（幅）×8（厚さ）mmの試片の、長さ方向の片端面から15mmの部分で23℃の水に120分間浸漬した場合の重量増加を測定する。

吸水量（g）＝水に浸漬した後の試片の重量－水に浸漬する前の試片の重量

【請求項5】 メラミンとホルムアルデヒドとを含む単量体を反応させて得られる前縮合体、発泡剤及び触媒を含有する発泡原料を用いてメラミン樹脂発泡体を製造する方法において、上記発泡原料を成型型に注入した後、電子線を照射し、上記発泡原料を発熱させ、発泡、硬化させることを特徴とするメラミン樹脂発泡体の製造方法。

【請求項6】 上記発泡剤が、請求項2記載の式(1)によって表されるヒドロキシフルオロエーテルであり、上記前縮合体を100重量部とした場合に、上記発泡剤は1～80重量部である請求項5記載のメラミン樹脂発泡体の製造方法。

【請求項7】 請求項3記載のバック率を2.5～20とする請求項5又は6記載のメラミン樹脂発泡体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、連泡型であって、特に、微細セル構造を有するメラミン樹脂発泡体及びその製造方法に関する。この微細セル構造によって、本発明のメラミン樹脂発泡体は、優れた吸水性、浸透性及び保水性といった新たな機能を備え、吸水性或いは保水性等を必要とする用途において特に有用である。

【0002】

【従来の技術】メラミン樹脂は、主原料であるメラミンとホルムアルデヒド又はそれらの前縮合体に、触媒及び乳化剤などを配合し、混合することにより容易に生成させることができる。また、これらの原料にさらに発泡剤を添加し、混合した後、電子線を照射する等の方法により発泡体とすることができる。

【0003】特公平2-50943号公報には、密度の低いメラミン樹脂発泡体の製造方法が開示されている。

この発泡体は、発泡及び架橋工程において、特定の周波数の極超短波を所定の消費電力で照射することにより得られ、その密度は0.8～1.6g/lである。更に、特公平7-59649号公報には、触媒としてアンモニウム塩を使用することにより、気泡を微細なものとすることができるが、同時に極めて脆い発泡体となることが記載されている。これら従来の発泡体は、通常、そのセル径が500 μm 程度であり、微細なものでも150 μm が限度であった。しかし、その用途が断熱材、消音材、絶縁材等であり、セル構造を検討する必要はなかった。

【0004】一方、このメラミン樹脂発泡体を吸水材、保水材等の用途において使用する場合は、吸水し易く、且つ吸収された水が内部に容易に浸透し、また、この水が外部へ放出され難い等の特性が必要となる。しかし、セル径の大きい従来の発泡体では、吸水性は比較的良好であったとしても保水性に劣り、吸収された水が容易に外部へ放出されるとの問題がある。更に、吸収された水が浸透し難いため、吸収し得る水量も十分ではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来の問題を解決し、特に、セル径が小さく、微細構造であって、吸水性、保水性等に優れたメラミン樹脂発泡体を提供することを目的とする。また、本発明は、型成形によって、特に、特定の発泡剤を使用することにより、微細セル構造を有するメラミン樹脂発泡体の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】第1発明のメラミン樹脂発泡体は、連泡型であって、セル径が50～100 μm であることを特徴とする。また、第2発明のメラミン樹脂発泡体は、メラミンとホルムアルデヒドとを含む単量体を反応させて得られる前縮合体、発泡剤及び触媒を含有する発泡原料より生成するメラミン樹脂発泡体において、上記発泡剤は前記の式(1)によって表されるヒドロキシフルオロエーテルであり、上記前縮合体を100重量部とした場合に、上記発泡剤は1～80重量部であることを特徴とする。

【0007】更に、第5発明のメラミン樹脂発泡体の製造方法は、メラミンとホルムアルデヒドとを含む単量体を反応させて得られる前縮合体、発泡剤及び触媒を含有

する発泡原料を用いてメラミン樹脂発泡体を製造する方法において、上記発泡原料を成形型に注入した後、電子線を照射し、上記発泡原料を発熱させ、発泡、硬化させることを特徴とする。

【0008】上記「メラミン樹脂発泡体」は、主原料である上記「前縮合体」に、触媒、乳化剤及び発泡剤などを配合し、混合した後、加熱、或いは電子線の照射等、適宜の手段によって、発泡、硬化させて得られる。前縮合体を生成させるための「メラミン」と「ホルムアルデヒド」とのモル比は、メラミン：ホルムアルデヒド＝1：1.5～4、特に1：2～3.5とすることが好ましい。また、数平均分子量が200～1000、特に200～400の前縮合体が好ましい。尚、ホルムアルデヒドとしては、通常、その水溶液であるホルマリンが使用される。

【0009】上記「単量体」としては、「メラミン」と「ホルムアルデヒド」の他に、この単量体を100重量部とした場合に、50重量部、特に、20重量部までの各種の単量体を使用することができる。メラミンに対応する他の単量体としては、アルキル置換メラミン、尿素、ウレタン、カルボン酸アミド、ジシアンジアミド、グアニジン、スルフィリルアミド、スルホン酸アミド、脂肪族アミン、フェノール及びその誘導体などを使用することができる。また、アルデヒド類としては、アセトアルデヒド、トリメチロールアセトアルデヒド、アクロレイン、ベンズアルデヒド、フルフロール、グリオキサール、フタルアルデヒド及びテレフタルアルデヒドなどを用いることができる。

【0010】上記「発泡剤」としては、ペンタン、トリクロロフルオロメタン、トリクロロトリフルオロエタン等を使用することができる。特に、ペンタンは少量でも容易に発泡体を得ることができる。しかし、トリクロロフルオロメタン等、所謂、フロンは環境問題の観点からその使用が規制されている。また、ペンタンは揮発引火性を有し、爆発の恐れもある危険物であり、その取り扱いには十分な注意を要する。更に、これら従来の発泡剤では、発泡体のセル径は150～250 μm が限度であり、より微細な構造を有する発泡体とすることは困難である。

【0011】この発泡剤として、第2発明では、上記「ヒドロキシフルオロエーテル」が使用される。第5発明においても、特に、第6発明のように、このヒドロキシフルオロエーテルを使用することが好ましい。ヒドロキシフルオロエーテルとしては、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCH}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5$ 及び $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCH}_3$ 等が挙げられる。これらのうちでは、沸点が低い $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_3$ （沸点：34 $^{\circ}\text{C}$ ）及び $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCH}_3$ （沸点：29 $^{\circ}\text{C}$ ）が、セル径が小さく、微細構造を有する発泡体とするうえで特に好ましい。また、上記

「触媒」としては、通常、ギ酸が用いられる。更に、乳化剤としては、スルホン酸ナトリウム等の陰イオン界面活性剤などを使用することができる。

【0012】ヒドロキシフルオロエーテルは、前縮合体を100重量部とした場合に、第2及び第6発明のように、「1～80重量部」、特に10～70重量部、更には20～60重量部とすることが好ましい。このように特定量のヒドロキシフルオロエーテルを用いることによって、より容易にセル径の小さいメラミン樹脂発泡体とすることができる。ヒドロキシフルオロエーテルの添加量が1重量部未満では、通常の発泡、硬化反応をさせることができない場合がある。一方、この添加量が80重量部を越える場合は、セル径が小さい発泡体とすることが難しくなる。

【0013】ヒドロキシフルオロエーテルの添加量は30～50重量部とすることがより好ましく、セル径の小さい発泡体を安定して得ることができ、吸水性、浸透性及び、保水性に優れたメラミン樹脂発泡体を容易に得ることができる。尚、発泡剤としてペンタンを用いた従来の発泡体では、バック率が1の場合、そのセル径は500 μm 程度である。一方、このヒドロキシフルオロエーテルを発泡剤として使用することにより、バック率が1、即ち、オープン発泡であっても、そのセル径が280～480 μm 、特に200～400 μm のより微細な構造の発泡体とすることができる。尚、この発泡体の密度は0.002～0.015 g/cm^3 程度となり、セル径が同じくらいの従来の発泡体と比べて低密度となる。

【0014】上記「成形型」としては、電子線が透過し得る材質からなり、且つ水の気化、及び発泡原料の発泡、硬化にともなう昇温に耐えられるだけの耐熱性を有するものを使用することができる。耐熱温度は、通常、150 $^{\circ}\text{C}$ 以上であれば十分である。また、その材質としては、陶磁器、ガラス、アクリル樹脂、ポリアセタール及びポリアミド、並びにこれらを繊維によって強化した樹脂などが挙げられる。特に、加工性、耐熱性及び耐圧性等を考慮するとアクリル樹脂が好ましい。

【0015】以下、型成形におけるバック率について説明する。成形型への発泡原料の注入量は、オープン発泡によって得られる発泡体の密度をもとに調整される。オープン発泡とは、型を、閉じた空間とすることなく、開放面を設け大気圧下で自由に発泡させた発泡体及び発泡方法をいい、この密度は、上部が開放された筐体に所定量の発泡原料を投入し、電子線を照射して発泡体とし、この発泡体の重量と体積との比、即ち、嵩密度として算出される。そして、この嵩密度に基づいて発泡原料の注入量が調整され、所望の密度を有する発泡体が得られる。バック率は以下のように定義される。

バック率＝型成形によって得られる発泡体の密度／同量の発泡原料をオープン発泡させた場合の発泡体の密度

【0016】このバック率の定義に基づいて考えれば、オープン発泡によって得られた発泡体の体積が成型型の容積に一致する場合は、バック率は1であって、この発泡体の密度と型成形によって得られる発泡体の密度が同じになる。また、バック率が1である発泡体の体積に対して、オープン発泡させれば、その体積が2倍となる発泡原料を成型型に注入し、発泡、硬化させれば、その発泡が型によって抑えられ、高密度が2倍の発泡体となり、バック率は2となる。

【0017】このバック率は、第3及び第7発明のように、「2.5～20」とすることが好ましい。バック率を2.5～20とすることにより、セル径が「50～100 μ m」の微細な構造を有する第1発明のメラミン樹脂発泡体を容易に得ることができる。また、バック率を5～20とすれば、セル径が50～80 μ m程度の発泡体を得られ、バック率を10～20とすれば、セル径が50～70 μ m程度の発泡体を得られる。このように、バック率を適宜設定することにより、所望のセル径を有する発泡体とすることができる。これらのセル径の非常に小さい発泡体であれば、第4発明のように、前記の方法によって測定した吸水量が「40～80g」であり、水を容易に吸収し、且つ吸収された水が内部に浸透し易いメラミン樹脂発泡体とすることができる。尚、この発泡体の密度は、0.02～0.06g/cm³程度とな

トリメチロールメラミン

水

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム
ギ酸（純度；88％）

CF₃CF₂OCH₃（住友スリーエム株式会社製、商品名「HFE7100」

）

【0021】その後、この原料を、内容積110×270×30mmの亚克力樹脂製の容器に、投入し、蓋をクランプによって固定した。原料の注入量は、バック率が10となるように調整した。次いで、容器を出力750Wの家庭用電子レンジ（株式会社東芝製、型式「BM0302J1」）に収納し、電子線を2分20秒間照射し、原料を発泡、硬化させた。原料の投入から電子線の照射までの時間は7分であった。このようにして70 μ m程度のセル径を有し、密度が0.03g/cm³のメラミン樹脂発泡体を得た。この発泡体は、水及びインク（シャチハタ工業株式会社製、商品名「スタンプインク」、水性染料系、黒S-1）を吸収し、且つこれらが発泡体の内部へ浸透していく性能に非常に優れていた。

【0022】セル径は日本電子株式会社製、型式「JS

＊る。

【0018】バック率が2.5未満では、発泡、硬化しつつある樹脂が型内に充填せず、欠肉を生じ易く、不良率が高くなるため好ましくない。また、セル径も大きく、微細構造とならず、型成形の長所を生かすことができない。一方、バック率が20を越える場合は、密度の低い発泡体とすることができないばかりか、内圧が高くなり、型の消耗が激しくなる傾向にある。更に、型の重ね合わせ部から発泡原料が漏洩し、作業性が低下することもある。

【0019】電子線の照射は、その電力消費量が発泡原料に対して500～1000kW、特に600～800kWとなるように調整する。この電力消費量が過少であると発泡せず、低密度の硬化体得られるにすぎない。また、電力消費量が過多である場合は、発泡時の圧力が著しく高くなり、型の消耗が激しいばかりか、爆発の危険性すらあり、好ましくない。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例によって詳しく説明する。

（1）基本配合

下記の組成の発泡原料50.8gをプロベラミキサーに投入し、常温、常圧下、プロベラの回転数3000rpmで45秒間攪拌した。

37重量部

13重量部

7.5重量部

2重量部

15重量部

M-6100」によって測定した。上記の発泡体を厚さ方向において切断して2分割し、下側の断面を100倍の倍率で観察し、10視野の画像を出力してセルの直径の平均値を求めた。また、密度はJIS K 7222によって測定した。

【0023】（2）バック率の検討

上記の発泡原料を用い、バック率を表1のように1.5～25の範囲で変化させ、（1）の場合と同様にしてメラミン樹脂発泡体を得た。これらの発泡体のセル径及び密度を上記（1）の場合と同様の方法によって測定した。更に、生成した発泡体の外観等を目視によって観察した。結果を表1に併記する。

【0024】

【表1】

表 1

	実 験 例					
	1	2	3	4	5	6
パック率	1.5	2.5	5	10	20	25
セル径 (μm)	200	100	80	70	50	—
密度 (g/cm^3)	0.015	0.02	0.02	0.03	0.05	—
外観等	欠肉	良好	良好	良好	良好	原料漏れ

【0025】表1の結果によれば、パック率が2.5～20の第3及び第7発明に対応する実験例2～5の発泡体では、セル径が50～100 μm の第1発明に対応するメラミン樹脂発泡体を得られている。また、パック率が大きくなるにつれてセル径がより小さくなっていくことが分かる。一方、パック率が1.5と第3及び第7発明の下限未満である実験例1では、セル径が200 μm と大きくなり、得られた発泡体には欠肉がみられ、外観にやや劣るものであった。また、パック率が25と第3発明の上限を越える実験例7では、成型型から原料が漏洩したため、発泡体の生成を中止した。

【0026】(3) 吸水性及び浸透性の評価
上記の発泡原料を用い、パック率を1.1～22の範囲で変化させてメラミン樹脂発泡体を生成させた。得られた発泡体の密度を上記(1)の場合と同様の方法によって測定した。更に、吸水量を第4発明に記載の方法によって測定した。これら密度と吸水量との相関を図1に示す。

【0027】図1によれば、密度が高くなるにつれて吸水性、浸透性が向上し、吸水量が多くなっているのが分かる。即ち、密度が0.02～0.06 g/cm^3 の範囲において、発泡体の吸水量は40～80 g 程度となっており、特に、第7発明のメラミン樹脂発泡体の製造方法によって、第4発明に対応する優れた吸水性及び浸透性を有する発泡体を得られることが分かる。尚、比較のため、メラミン樹脂スラブ発泡体(BASF社製、商品名「バソテクト」、セル径；300 μm 、密度；0.05 g/cm^3)について、その吸水量を同様の方法によって測定した。その結果、吸水量は30 g であり、水を吸収し、これが浸透する性能に劣るものであることが分かる。また、試片に水が浸透していく高さも本発明の発泡体では高く、比較のための発泡体では低かった。

【0028】尚、本発明においては、上記の具体的な実施例に限られず、目的、用途に応じて本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることができる。例えば、上記原料組成は、トリメチロールメラミンを100重量部とした場合に、水を10～55重量部、ギ酸等の触媒を0.2～15重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の乳化剤を8～30重量部、及び $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 等のヒドロキシフルオロエーテルを1～60重量部とすることができる。このような組成の原料を使用すれば、同様に優れた吸水性能等を有するメラミン樹脂発泡体を得ることができる。また、原料の注入から電子線の照射までの時間は5～10分程度とすることができ、原料注入後の操作、工程には十分な余裕がある。

【0029】

【発明の効果】第1発明によれば、セル径が小さく、水を吸収し易く、且つこの水が容易に内部に浸透し、また、この吸収された水を保持する性能に優れたメラミン樹脂発泡体を得ることができる。更に、第2発明のように、特定の発泡剤を使用することにより、特に、第3発明のように、特定のパック率によって発泡体を生成させることにより、よりセル径の小さいメラミン樹脂発泡体とすることができる。また、このメラミン樹脂発泡体は、第4発明のように、優れた吸水性及び浸透性を有する。

【0030】更に、第5発明のように成型型を用い、特に、第6発明のように、特定の発泡剤を使用し、また、第7発明のように、特定のパック率とすることによって、より容易にセル径が小さく、吸水性、浸透性等に優れたメラミン樹脂発泡体を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】メラミン樹脂発泡体の密度と吸水量との相関を表わすグラフである。

【図1】

